

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**

WEST

Generate Collection

Print

L3: Entry 10 of 18

File: JPAB

Apr 11, 2000

PUB-NO: JP02000103660A
DOCUMENT-IDENTIFIER: JP 2000103660 A
TITLE: PRODUCTION OF CONCRETE

PUBN-DATE: April 11, 2000

INVENTOR-INFORMATION:

NAME

COUNTRY

YAMATO, FUJIO

SHIROTA, KYOICHI

ASSIGNEE-INFORMATION:

NAME

COUNTRY

KAO CORP

APPL-NO: JP10272941

APPL-DATE: September 28, 1998

INT-CL (IPC): C04 B 24/26

ABSTRACT:

PROBLEM TO BE SOLVED: To improve the surface appearance of concrete by filling a mold frame coated with a mineral oil containing no phospholipid and no unsaturated fatty acid with a concrete composition containing a copolymer prepared by polymerizing a monomer mixture mainly comprising two monomers as main components.

SOLUTION: The monomer mixture contains a monomer represented by formula I, and one or more kinds of monomers represented by formula II and formula III as main components. In the formula I R1 and R2 are each H or a methyl group; m1 is an integer of 0-2; AO is an oxyalkylene group of 2-3 carbon atoms; n is a number of 2-300; X is H or an alkyl group of 1-3 carbon atoms. In the formulas II and III, R3 and R6 are each H or methyl group; R4 and R5 are each H, a methyl group or the like; M1, M2 and Y are each H, an alkali metal, alkaline earth metal, ammonium or the like; m2 is an integer of 0-2.

COPYRIGHT: (C) 2000, JPO

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2000-103660

(P2000-103660A)

(43) 公開日 平成12年4月11日 (2000.4.11)

(51) Int.Cl.

識別記号

F I

テマコード (参考)

C 0 4 B 24/26

C 0 4 B 24/26

A

E

F

// C 0 4 B 103:32

審査請求 有 請求項の数 5 O L (全 5 頁)

(21) 出願番号

特願平10-272941

(22) 出願日

平成10年9月28日 (1998.9.28)

(71) 出願人 000000918

花王株式会社

東京都中央区日本橋茅場町1丁目14番10号

(72) 発明者 倭 富士枝

和歌山県和歌山市湊1334 花王株式会社研究所内

(72) 発明者 代田 徹一

和歌山県和歌山市湊1334 花王株式会社研究所内

(74) 代理人 100063897

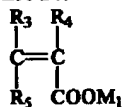
弁理士 古谷 馨 (外3名)

(54) 【発明の名称】 コンクリートの製造方法

(57) 【要約】

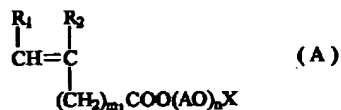
【課題】 ポリアルキルグリコールエステル系共重合体を添加したコンクリート組成物を用いて得られるコンクリートの表面美観の改善。

【解決手段】 一般式(A)の単量体(a)と一般式(B)(C)から選ばれる1種以上の単量体(b)の共重合体を含有するコンクリート組成物を、ポリタリ脂肪酸エステルを含有し、リ脂質及び不飽和脂肪酸を含有しない鉱物油を塗布した型枠に充填し、硬化させるコンクリートの製造方法。



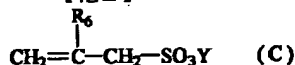
[式中、R₃、R₅:水素原子又はアルキ基、R₄、R₅:水素原子、アルキ基又はH₂O(CO)(CH₂)_{m2}、M₁、M₂:Y:水素原子、アルカリ金属、アルカリ土類金属、アモニウム、水酸基が置換されて

【化1】



[式中、R₁、R₂:水素原子又はアルキ基、m₁:0~2の整数、A 0:炭素数2~3のオキアルキル基、n:60~300の数、X:水素原子又は炭素数1~3のアルキ基を示す。]

【化2】

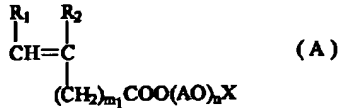


いてもよいモノ、ジ、トリアルキアモニウム、m₂:0~2の整数を示す。]

【特許請求の範囲】

【請求項1】 一般式(A)で表される単量体(a)と一般式(B)及び(C)で表される化合物の中から選ばれる1種以上の単量体(b)とを主成分とする単量体混合物を重合して得られる共重合体を含有するコンクリート組成物を、ソルビタン脂肪酸エステルを含有し、リン脂質及び不飽和脂肪酸を含有しない鉱物油を塗布した型枠に充填し、硬化させるコンクリートの製造方法。

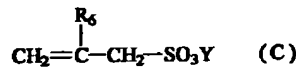
【化1】



10



*



【式中、R₃、R₆：水素原子又はメチル基

R₄、R₅：水素原子、メチル基又はH₂O(CO)(CH₂)_{m₂}

M₁、M₂、Y：水素原子、アルカリ金属、アルカリ土類金属、アンモニウム、水酸基が置換されていてもよいモノ、ジ、トリアルキルアンモニウム

m₂：0～2の整数

を示す。]

【請求項2】 ソルビタン脂肪酸エステルのHLB値が1.0～9.0である請求項1の製造方法。

【請求項3】 鉱物油がソルビタン脂肪酸エステルのみを含有する請求項1又は2の製造方法。

【請求項4】 ソルビタン脂肪酸エステルが鉱物油100重量部に対し1～20重量部である請求項1から3の何れかの製造方法。

【請求項5】 前記共重合体を構成する単量体(a)(b)の反応単位が、(a)/(b)=1/100～100/100(モル比)であり、かつ前記共重合体の重量平均分子量が3,000～500,000である請求項1から4の何れかの製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、高い流動性を有するコンクリート組成物を用い、硬化後のコンクリート表面に発生する気泡の少ない、コンクリートの製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】コンクリート組成物の流動性を高める混和剤として、ポリアルキレングリコールモノエステル系の共重合体が開発されている(特開昭58-74552号公報、特開平4-209737号公報、特開平7-223852号公報等)が、美観の点から硬化後のコンクリート表面に発生する気泡の抑制が望まれている。

*【式中、R₁、R₂：水素原子又はメチル基

m₁：0～2の整数

AO：炭素数2～3のオキシアルキレン基

n：2～300の数

X：水素原子又は炭素数1～3のアルキル基を示す。]

【化2】

※【0003】こうした気泡の抑制については、鉱物油等に特定の不飽和脂肪酸やリン脂質を界面活性剤と併用した剥離剤が提案されている(特開平5-69428号公報、特開平5-293812号公報)。

【0004】しかし、剥離剤の気泡抑制能はコンクリートに添加する混和剤によって変動し、前記ポリアルキレングリコールモノエステル系共重合体を混和剤とするコンクリートについては上記剥離剤ではなお不十分である。

【0005】

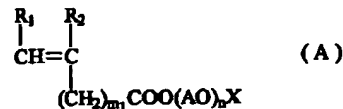
【発明が解決しようとする課題】本発明は、前記ポリアルキレングリコールモノエステル系共重合体を添加したコンクリート組成物を用いて得られるコンクリートの表面美観改善を目的とする。

【0006】

【課題を解決するための手段】本発明は、一般式(A)で表される単量体(a)と一般式(B)及び(C)で表される化合物の中から選ばれる1種以上の単量体(b)とを主成分とする単量体混合物を重合して得られる共重合体を含有するコンクリート組成物を、ソルビタン脂肪酸エステルを含有し、リン脂質及び不飽和脂肪酸を含有しない鉱物油を塗布した型枠に充填し、硬化させるコンクリートの製造方法である。

【0007】

【化3】



【0008】【式中、R₁、R₂：水素原子又はメチル基

m₁：0～2の整数

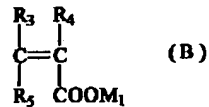
AO：炭素数2～3のオキシアルキレン基

n：2～300の数

※50

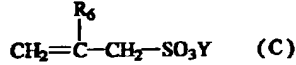
X : 水素原子又は炭素数1~3のアルキル基を示す。]

3



* 【0009】

* 【化4】



【0010】[式中、R₃、R₆ : 水素原子又はメチル基
R₄、R₅ : 水素原子、メチル基又はM₂O(CO)(CH₂)_{m2}

M₁、M₂、Y : 水素原子、アルカリ金属、アルカリ土類金属、アンモニウム、水酸基が置換されていてもよいモノ、ジ、トリアルキルアンモニウム

m₂ : 0~2の整数

を示す。]

【0011】

【発明の実施の形態】本発明で使用する共重合体は、炭素数2~3のアルキレンオキシドを平均付加モル数で2~300モル付加したものであり、コンクリート組成物に対して優れた流動性を付与する。一般式(A)で示される単量体(a)としては、メトキシポリエチレングリコール、メトキシポリプロピレングリコール、エトキシポリエチレングリコール等の片末端低級アルキル基封鎖ポリアルキレングリコールと(メタ)アクリル酸とのエステル化物や、(メタ)アクリル酸へのエチレンオキシド(EO)、プロピレンオキシド(PO)付加物が好ましく用いられる。付加形態は単独、ランダム、ブロック又は交互の何れでもよい。より好ましくはメトキシポリエチレングリコールと(メタ)アクリル酸とのエステル化物である。ポリアルキレングリコールの平均付加モル数は、優れた流動性を得るため110~200が好ましい。なお、平均付加モル数等が異なる2種以上の単量体の混合物であってもよい。

【0012】一般式(B)で示される単量体(b)としては、(メタ)アクリル酸、クロトン酸等の不飽和モノカルボン酸系単量体、無水マレイン酸、マレイン酸、無水イタコン酸、イタコン酸、フマル酸等の不飽和ジカルボン酸系単量体、又はこれらのアルカリ金属塩、アルカリ土類金属塩、アンモニウム塩、水酸基が置換されていてもよいモノ、ジ、トリアルキルアンモニウム塩が好ましく、より好ましくは(メタ)アクリル酸又はこれらのアルカリ金属塩である。

【0013】一般式(C)で示される単量体(b)としては、アリルスルホン酸、メタリルスルホン酸、又はこれらのアルカリ金属塩、アルカリ土類金属塩、アンモニウム塩、水酸基が置換されていてもよいモノ、ジ、トリアルキルアンモニウム塩が使用される。

【0014】共重合体を構成する単量体(a)、単量体(b)の反応単位は、(a)/(b)=1/100~100/100(モル比)が流動性に優れ、好ましい。より好ましくは(a)/(b)=5/100~50/100(モル比)である。

※【0015】また共重合体における単量体(a)(b)の合計量は50重量%以上、特に80重量%以上、更には100重量%が好ましい。単量体(a)(b)以外の単量体としては、例えば式(A)においてnが1から30未満の単量体、アクリロニトリル、アクリル酸エステル、(メタ)アクリルアミド、スチレン、スチレンスルホン酸等が挙げられる。

【0016】共重合体の重量平均分子量は、ブリージング抑制の点より3,000~500,000の範囲が良く、5,000~100,000の範囲がより好ましい。重量平均分子量はゲルパーミエーションクロマトグラフィ法(標準物質ポリスチレンスルホン酸ナトリウム換算)による。

【0017】共重合体は、例えば特開昭58-74552号、公報特開平4-209737号公報、特開平7-223852号公報の溶液重合法により製造される。具体的には、水や炭素数1~4の低級アルコール中、過硫酸アンモニウム、過酸化水素等の重合開始剤存在下、要すれば、亜硫酸水素ナトリウムやメルカプトエタノール等を添加し、50~100℃で0.5~10時間反応させればよい。

【0018】上記の共重合体は、単位セメント量が350~600kg/m²のコンクリートに対し、セメントに対して固形分で0.01~3重量%となるように添加されるのが好ましい。

【0019】本発明によれば、上記共重合体を含有するコンクリート組成物は、ソルビタン脂肪酸エステルを含有し、リン脂質及び不飽和脂肪酸を含有しない鉱物油を塗布した型枠に充填され、硬化される。ソルビタン脂肪酸エステルは、アルキル基12~18の飽和又は不飽和脂肪酸のソルビタンエステルが好ましく、HLB値(グリフィン)が1.0~9.0、好ましくは1.5~5.0の範囲が、特に表面美観性に好ましい。具体的な好ましいソルビタン脂肪酸エステルとしては、ソルビタンモノラウレート、ソルビタンモノパルミテート、ソルビタンモノステアレート、ソルビタントリステアレート、ソルビタンモノオレエート、ソルビタントリオレエート、ソルビタンセスキオレエート等が挙げられる。

【0020】これらのソルビタン脂肪酸エステルを添加する鉱物油は、スピンドル油、マシン油、トランス油、シリコン油等で特に限定するものではない。添加量は鉱物油100重量部に対して1~20重量部が表面美観性に好ましい。但し、リン脂質や不飽和脂肪酸を含有すると、上記共重合体を含有するコンクリート組成物に対する気泡抑制能は不十分になる。

※50 【0021】上記の鉱物油を型枠に塗布する方法は、モ

ップ塗りやスプレー塗布が適当であるが、これらに限定するものではなく、また金属以外の型枠にも使用できる。コンクリートも土木、建築、二次製品等に限定するものではなく、型枠を用いるすべてのコンクリートが対象となる。コンクリートの種類についても同様で、ゼロスランプの超硬練りコンクリートから高流動コンクリート、例えば高流動・不分離コンクリート等の無振動コンクリートまで、広範に使用できる。

【0022】本発明の対象となるコンクリート組成物は、セメント、細骨材、粗骨材を主成分とするものであるが、高炉スラグ、フライアッシュ、珪砂、シリカフェーム等の各種混和材料を使用することもできる。更に、公知の添加剤（材）、例えばAE剤、AE減水剤、高性能減水剤、遅延剤、早強剤、促進剤、起泡剤、発泡剤、消泡剤、増粘剤、防水剤、防泡剤等を併用することができる。

【0023】

【実施例】例示的に、表1の共重合体4の合成例を下記により示す。反応容器に水15モルを仕込み、窒素雰囲気中75℃で共重合体4の単量体（a）0.35モル、メタクリル酸1モル、水15モルを混合溶解したもの、20%過硫酸アンモニウム水溶液0.01モル、及び2-メルカプトエタノール4gを同時に2時間かけて滴下する。次いで20%過硫酸アンモニウム水溶液0.03モルを30分で滴下し、1時間同温度で、更に95℃に昇温して35%過酸化水素水12gを加え2時間熟成する。熟成終了後、48%水酸化ナトリウム水溶液を加えて中和、分子量45000の共重合体を得た。

【0024】表1に得られた共重合体1～8の組成及び分子量を示す。

【0025】

【表1】

共重合体	単量体(a)	単量体(b)	モル比(a)/(b)	分子量 ^{*1}
1	メタクリル酸(EO)10・メタクリル酸エステル	メタクリル酸	30/100	32,000
2	メタクリル酸(EO)23・メタクリル酸エステル	メタクリル酸	30/100	35,000
3	メタクリル酸(EO)60・メタクリル酸エステル	メタクリル酸	20/100	45,000
4	メタクリル酸(EO)115・メタクリル酸エステル	メタクリル酸	35/100	45,000
5	メタクリル酸(EO)135・メタクリル酸エステル	メタクリル酸(90±10%) メタクリルスルホン酸Na(10±10%)	10/100	45,000
6	メタクリル酸(EO)135・メタクリル酸エステル・PO(25モル)付加物	メタクリル酸/Na	5/100	13,000
7	メタクリル酸(EO)135・メタクリル酸エステル・PO(180モル)付加物	メタクリル酸	5/100	47,000
8	メタクリル酸(EO)350・メタクリル酸エステル	メタクリル酸	5/100	67,500

*1: 重量平均分子量(ゲルパーミエーションクロマトグラフ/ポリスチレンスルホン酸ナトリウム換算)

【0026】比較例として使用した混和剤の記号と内容は次の通りである。

【0027】NS：ナフタレンスルホン酸系分散剤（花王（株）製マイティ150）

MS：メラミンスルホン酸系分散剤（花王（株）製マイティ150V-2）

評価方法

表2に示す成分1～9を100重量部の4、6マシン油（コスモ石油（株）製）に7.5重量部混合溶解し、これを剥離剤としてΦ10×20cmの鋼製型枠に刷毛で塗布した。

【0028】表3に示すコンクリート配合で、材料と表1の共重合体を強制ミキサーにより90秒間混練し、流動性（スランプ値）が18±1cmになるように共重合体の添

加量で調整した。なおスランパ値の測定はJIS-A1101法に準じた。調製したコンクリート組成物を、上記の剥離剤を塗布した型枠に充填し、テーブルバイブレーター(2500r/m×0.3mm振幅)で30秒間振動させた。24時間放置後、型枠から脱型したコンクリートの表面100cm²当たりの1mm以上の気泡の個数を測定した。結果を表4に示す。

【0029】

【表2】

成分	内 容	HLB値
1	ソルビタンモノラウレート	8.6
2	ソルビタンモノパルミテート	6.7
3	ソルビタンモノステアレート	4.7
4	ソルビタントリスステアレート	2.1
5	ソルビタンモノオレエート	4.3
6	ソルビタントリオレエート	1.8
7	ソルビタンセスキオレエート	3.7
8	ポリオキシエチレンソルビタンモノオレエート	10.0
9	レシチン(5重量部)+ ソルビタンモノオレエート(2.5重量部)	-
10	オレイン酸(5重量部)+ ソルビタンモノオレエート(2.5重量部)	-

【0030】

【表3】

W/C (%)	s/a (%)	単 位 量 (kg/m ³)			
		C	W	S	G
40.0	44.0	400	160	802	1028
C: 普通ポルトランドセメント 比重=3.16 W: 水道水 S: 千葉県君津産陸砂 比重=2.63 G: 高知県島形産石灰砕石 比重=2.65 s/a: 砂/(砂+砂利)(容積率)					

【0031】

【表4】

	共重合体		表2の成分	スランパ値 (cm)	気泡 (個/100cm ³)
	種類	添加量 ^{*1}			
本 発 明 品	1	0.20	1	7.5	5
	1	0.20	3	7.5	4
	2	0.19	3	8.0	4
	3	0.18	3	8.0	3
	4	0.15	3	8.5	1
	5	0.16	3	9.0	0
	6	0.17	3	8.5	1
	7	0.18	3	8.0	2
	4	0.15	1	8.5	2
	4	0.15	2	8.5	2
	4	0.15	4	8.5	1
	4	0.15	5	8.5	1
	4	0.15	6	8.5	1
	4	0.15	7	8.5	2
比 較 品	8	0.27	3	7.0	13
	NS	0.65	3	8.0	19
	MS	0.75	3	7.5	15
	4	0.15	8	8.5	15
	4	0.15	9	8.5	13
	4	0.15	10	8.5	16

*1: 対セメント重量%

【0032】

【発明の効果】本発明によれば、流動性付与効果の大きいポリアルキレングリコールモノエステル系共重合体を添加したコンクリート組成物を用いて得られるコンクリートの表面美観が改善され、補修の低減による合理化が期待できる。